

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 9. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 2 0 1 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 2 0 1 7]

出 願 人 本田技研工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 04 NOV 2004

WIPO

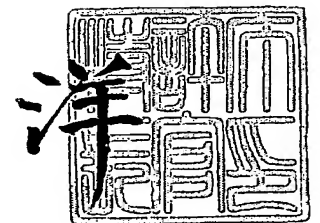
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 H103268101
【提出日】 平成15年10月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/10
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山 1 丁目 1 0 番地 1 ホンダエンジニアリング
 株式会社内
 【氏名】 沖山 玄
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山 1 丁目 1 0 番地 1 ホンダエンジニアリング
 株式会社内
 【氏名】 伊達 知子
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山 1 丁目 1 0 番地 1 ホンダエンジニアリング
 株式会社内
 【氏名】 中尾 靖宏
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山 1 丁目 1 0 番地 1 ホンダエンジニアリング
 株式会社内
 【氏名】 角谷 修
【特許出願人】
 【識別番号】 000005326
 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100067356
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 下田 容一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094020
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田宮 寛祉
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 004466
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9723773
 【包括委任状番号】 0011844

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

正・負極の一方側の拡散層に下地層を塗布し、この下地層が未乾燥のうちに、正・負極の一方の電極層を塗布し、この電極層が未乾燥のうちに、炭化水素系固体高分子に溶媒を加えたものを塗布して電解質膜とし、この電解質膜が未乾燥のうちに、正・負極の他方の電極層を塗布し、この電極層が未乾燥のうちに、正・負極の他方側の拡散層に下地層を塗布した二層体を重ね合わせて電極－膜接合体を得る燃料電池用電極－膜接合体の製造方法であって、

前記未乾燥状態の電極－膜接合体を、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で仮乾燥し、

この仮乾燥した電極－膜接合体を蒸気中に配置することにより、前記電解質膜内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜内の前記溶媒を除去し、

この電解質膜から溶媒を除去した電極－膜接合体を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で本乾燥することを特徴とする燃料電池用電極－膜接合体の製造方法。

【請求項 2】

前記電解質膜内の溶媒を除去する処理を、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなうことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用電極－膜接合体の製造方法。

【請求項 3】

前記電解質膜内の溶媒を除去する処理を、前記未乾燥状態の電極－膜接合体に 0～1.5 kPa の荷重をかけておこない、

前記本乾燥を、前記電解質膜から溶媒を除去した電極－膜接合体に 0～1.5 kPa の荷重をかけておこなうことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の燃料電池用電極－膜接合体の製造方法。

【請求項 4】

前記溶媒は、N-メチル・2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンから選択した少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用電解質膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池用電極－膜接合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池用電極－膜接合体の製造方法に係り、特に、炭化水素系固体高分子の電解質膜を備えた燃料電池用電極－膜接合体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

図11は従来の燃料電池用電極－膜接合体を示す説明図である。

燃料電池用電極－膜接合体100は、負極側拡散層101に負極側下地層102を積層し、負極側下地層102に負電極層103を積層し、負電極層103に電解質膜104を積層し、電解質膜104に正電極層105を積層し、正電極層105に正極側下地層106を積層し、正極側下地層106に正極側拡散層107を積層したものである。

【0003】

この燃料電池用電極－膜接合体100の発電性能を向上させるために、燃料電池用電極－膜接合体100を製造する際に、正・負極の電極層105、103から塗布用有機溶媒を除去する方法が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】特開平9-274924公報（第3-4頁）

【0004】

特許文献1を次図に基づいて説明する。

図12(a)～(f)は従来の燃料電池用電極－膜接合体の製造方法を説明する図である。

(a)において、負極側拡散層101側に負極のワニス状電極層103を塗布することで負極側の積層体107を形成する。

ワニス状電極層103とは、電極触媒などを塗布用有機溶媒に混合してワニス状にしたものである。

【0005】

(b)において、水108を沸騰させて水蒸気流a1を形成し、この水蒸気流a1でワニス状電極層103から塗布用有機溶媒を矢印b1の如く除去する。

(c)において、正極側拡散層107側に正極のワニス状電極層105を塗布することで正極側の積層体109を形成する。

ワニス状電極層105とは、電極触媒などを塗布用有機溶媒に混合してワニス状にしたものである。

【0006】

(d)において、水108を沸騰させて水蒸気流a1を形成し、この水蒸気流a1でワニス状電極層105から塗布用有機溶媒を矢印b1の如く除去する。

(e)において、負極側の積層体107と正極側の積層体109との間に電解質膜104を挟み込む。

(f)において、正・負極側の積層体109、107間に電解質膜104を挟み込んだものを加熱圧着（いわゆる、ホットプレス）する。

【0007】

これにより、正・負極側の積層体109、107および電解質膜104を接合して燃料電池用電極－膜接合体100を形成する。

この燃料電池用電極－膜接合体100によれば、製造の際に、正・負極の電極層109、107から塗布用有機溶媒を除去することで、発電性能の向上を図ることが可能になる。

【0008】

しかし、電解質膜104を成形する際に、正・負極の電極層109、107と同様に、固体高分子に塗布用有機溶媒111に混合してワニス状にする。このワニス状の電解質膜104をシート状に形成して、正・負極側の積層体109、107間に挟み込む。

このため、燃料電池用電極－膜接合体 100 は、電解質膜 104 内に塗布用有機溶媒 111 を含んでおり、そのことが燃料電池用電極－膜接合体 100 の発電性能を妨げる要因になっていた。

【0009】

電解質膜 104 内から塗布用有機溶媒 111 を除去する方法として、正・負極側の積層体 109, 107 間に電解質膜 104 を挟み込んだものを加熱圧着する際に、加熱圧着時間を長くする方法や、圧着力を高めることが考えられる。

燃料電池用電極－膜接合体 100 の加熱圧着時間を長くすることで、電解質膜 104 内から塗布用有機溶媒 111 を除去することが可能になる。

しかし、加熱圧着時間を長くすると、燃料電池用電極－膜接合体 100 の生産性を高めることが難しくなる。

【0010】

一方、燃料電池用電極－膜接合体 100 を加圧圧着する際に、圧着力を高めることで、電解質膜 104 内から塗布用有機溶媒 111 を除去することが可能になる。

しかし、燃料電池用電極－膜接合体 100 への圧着力を高めると、正・負極の電極層 105, 103 が押し潰される虞がある。

正・負極の電極層 105, 103 が押し潰されると、燃料電池用電極－膜接合体 100 の発電性能を高め難くなる虞がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、燃料電池用電極－膜接合体の生産性を維持しながら、発電性能を高めることができる燃料電池用電極－膜接合体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

請求項 1 に係る発明は、正・負極の一方側の拡散層に下地層を塗布し、この下地層が未乾燥のうちに、正・負極の一方の電極層を塗布し、この電極層が未乾燥のうちに、炭化水素系固体高分子に溶媒を加えたものを塗布して電解質膜とし、この電解質膜が未乾燥のうちに、正・負極の他方の電極層を塗布し、この電極層が未乾燥のうちに、正・負極の他方側の拡散層に下地層を塗布した二層体を重ね合わせて電極－膜接合体を得る燃料電池用電極－膜接合体の製造方法であって、前記未乾燥状態の電極－膜接合体を、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で仮乾燥し、この仮乾燥した電極－膜接合体を蒸気中に配置することにより、前記電解質膜内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜内の前記溶媒を除去し、この電解質膜から溶媒を除去した電極－膜接合体を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で本乾燥することを特徴とする。

【0013】

ここで、電解質膜内から溶媒を除去する方法として、燃料電池用電極－膜接合体を水槽に浸漬することで、電解質膜内に水を導き、導いた水で電解質膜内の溶媒を流出することが考えられる。

しかし、燃料電池用電極－膜接合体の両面を構成する正極側拡散層および負極側拡散層は、撥水性を有しているので、液体状態の水は透過し難い。

このため、燃料電池用電極－膜接合体を水槽に浸漬しても、正・負極側の拡散層で、液体状態の水が電解質膜の内部に進入することを避けてしまい、電解質膜内の溶媒を除去することは難しい。

【0014】

ところで、この正・負極側の拡散層は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。

正・負極側の拡散層の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、上述の通り

、正・負極側の拡散層は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

【0015】

そこで、請求項1において、燃料電池用電極-膜接合体を蒸気（水蒸気）中に配置し、電解質膜内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜内の溶媒を除去するようにした。

このように、溶媒の除去に蒸気を使用することで、蒸気を正・負極の拡散層を透過させて、電解質膜内まで導くことができる。

蒸気を電解質膜内まで導くことで、蒸気で電解質膜内の溶媒を円滑に除去することができる。

【0016】

請求項2に係る発明は、電解質膜内の溶媒を除去する処理を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなうことを特徴とする。

【0017】

ここで、電解質膜内の溶媒を蒸気（水蒸気）で良好に除去するためには、飽和蒸気圧を高くすることが好ましい。飽和蒸気圧を高くするためには蒸気処理をおこなう環境温度を高温に保つ必要がある。

しかし、環境温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度より高くすると、炭化水素系固体高分子が分解してしまう。

【0018】

そこで、請求項2において、電解質膜内の溶媒を除去する蒸気処理を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなうようにした。

これにより、炭化水素系固体高分子を分解せずに、電解質膜内から溶媒を除去することができる。

【0019】

請求項3に係る発明は、電解質膜内の溶媒を除去する処理を、未乾燥状態の電極-膜接合体に0～1.5kPaの荷重をかけておこない、本乾燥を、電解質膜から溶媒を除去した電極-膜接合体に0～1.5kPaの荷重をかけておこなうことを特徴とする。

【0020】

ここで、燃料電池用電極-膜接合体を複数個積層し、積層した燃料電池用電極-膜接合体に所定の組付荷重をかけて燃料電池ユニットを組み付ける。

この燃料電池ユニットを発電する際に、電解質膜や正・負極の電極層が膨張あるいは収縮する。

そこで、積層した燃料電池用電極-膜接合体にかかる組付荷重を、比較的小さく抑えることで、電解質膜や正・負極の電極層が膨張あるいは収縮した際に、電解質膜や正・負極の電極層を移動させて、これらの膨張や収縮を吸収するように構成している。

【0021】

ところで、電解質膜内から溶媒を除去する場合、電解質膜や正・負極に蒸気が進入して、電解質膜や正・負極が膨張することが考えられる。

一方、燃料電池用電極-膜接合体を本乾燥する場合、電解質膜や正・負極から溶媒を除去するので、電解質膜などが収縮することが考えられる。

よって、電解質膜内から溶媒を除去する処理や、燃料電池用電極-膜接合体を本乾燥する場合に、電解質膜や正・負極の電極層は燃料電池ユニットが発電するときと略同じ状態になることが考えられる。

【0022】

このため、電解質膜内から溶媒を除去する処理や、燃料電池用電極-膜接合体を本乾燥する際に、燃料電池ユニットの組付加重より大きな加重をかけると、電解質膜や正・負極の電極層のうちの、加重をかけた部位を強く押圧して、強く押圧した部位が移動不能になる虞がある。

強く押圧した部位が移動不能になると、電解質膜や正・負極の電極層が膨張・収縮するときに、電解質膜や正・負極の電極層が剥離する虞がある。

【0023】

そこで、請求項3において、電解質膜内の溶媒を除去する処理を、未乾燥状態の電極-膜接合体に0～1.5 kPaの比較的小さな荷重をかけておこなうことにした。

これにより、電解質膜内の溶媒を除去する処理をおこなう際に、蒸気が進入して電解質膜や正・負極の電極層が膨張しても、電解質膜や正・負極の電極層を移動させて、この膨張を吸収することが可能になる。

【0024】

加えて、請求項3において、本乾燥を、電解質膜から溶媒を除去した電極-膜接合体に0～1.5 kPaの比較的小さな荷重をかけておこなうことにした。

これにより、本乾燥をおこなう際に、溶媒を除去して電解質膜や正・負極の電極層が収縮しても、電解質膜や正・負極の電極層を移動させて、この収縮を吸収することが可能になる。

【0025】

請求項4において、溶媒は、N-メチル・2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンから選択した少なくとも一種であることを特徴とする。

【0026】

N-メチル・2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンは、比較的入手が容易である。

【0027】

ここで、N-メチル・2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンなどの溶媒は、沸点が水よりも高い。

しかし、溶媒をその沸点温度まで上昇させなくても、蒸気を電解質膜内まで導くことで、電解質膜内の溶媒を蒸気で好適に除去することができる。

このため、N-メチル・2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンは、電解質膜の溶媒として用いやすい。

【発明の効果】

【0028】

請求項1に係る発明では、電解質膜内の溶媒を蒸気で円滑に除去することで、生産性を維持しながら、発電性能を高めることができるという利点がある。

【0029】

請求項2に係る発明では、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で溶媒を除去することで、炭化水素系固体高分子を分解させずに溶媒を除去し、発電性能を高めることができるという利点がある。

【0030】

請求項3に係る発明では、電解質膜内の溶媒を除去する処理や、本乾燥を、電極-膜接合体に0～1.5 kPaの荷重をかけておこなうことで、電解質膜や正・負極の電極層の膨張・収縮を吸収し、電解質膜や正・負極の電極層に剥離や割れが生じることを防ぐことができるという利点がある。

【0031】

請求項4に係る発明では、比較的入手が容易な溶媒を用いることで、電解質膜の量産化に好適であるという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明を実施するための最良の形態を添付図に基づいて以下に説明する。なお、図面は符号の向きに見るものとする。

図1は本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体を備えた燃料電池ユニットを示す分解斜視図である。

燃料電池ユニット10は、複数(2個)の燃料電池単体(セル)11, 11で構成した

ものである。

この燃料電池単体 11 は、燃料電池用電極-膜接合体 12 の両側にそれぞれ負極側セパレータ 13 および正極側セパレータ 14 を備える。

【0033】

燃料電池用電極-膜接合体 12 は、負極側拡散層 21、負極側下地層 22、負電極層 23、電解質膜 24、正電極層 25、正極側下地層 26、正極側拡散層 27 を積層したものである。

負極側拡散層 21 および正極側拡散層 27 で燃料電池用電極-膜接合体 12 の両側を構成する。

【0034】

負極側拡散層 21 に負極側セパレータ 13 を積層する。負極側セパレータ 13 の流路溝 15 を負極側拡散層 21 で覆い、負極側拡散層 21 および流路溝 15 で水素ガス流路 17 を形成する。

また、正極側拡散層 27 に正極側セパレータ 14 を積層する。正極側セパレータ 14 の流路溝 16 を正極側拡散層 27 で覆い、正極側拡散層 27 および流路溝 16 で酸素ガス流路 18 を形成する。

【0035】

燃料電池用電極-膜接合体 12 は、負極側拡散層 21、負極側下地層 22、負電極層 23、電解質膜 24、正電極層 25、正極側下地層 26、正極側拡散層 27 を積層したものである。

このように、構成した燃料電池単体 11 を複数個（図 1 では 2 個のみを示す）備えることで、燃料電池ユニット 10 を構成する。

なお、燃料電池用電極-膜接合体 12 については図 2 で詳しく説明する。

【0036】

燃料電池ユニット 10 によれば、水素ガス流路 17 に水素ガスを供給するとともに、酸素ガス流路 18 に酸素ガスを供給することで、電子 (e^-) を矢印の如く流して電流を発生する。

【0037】

図 2 は本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体を示す説明図である。

燃料電池用電極-膜接合体 12 は、負極側拡散層 21 に負極側下地層 22 を積層し、負極側下地層 22 に負電極層 23 を積層し、負電極層 23 に電解質膜 24 を積層し、電解質膜 24 に正電極層 25 を積層し、正電極層 25 に正極側下地層 26 を積層し、正極側下地層 26 に正極側拡散層 27 を積層したものである。

【0038】

負極側拡散層 21 および正極側拡散層 27 は、一例として多孔質のカーボンペーパーに撥水性処理を施したものである。

負極側拡散層 21 は、撥水性処理を施すことで、水が液体状態のときは、表面ではじかれて負極側拡散層 21 を透過し難く、水が蒸気（水蒸気）状態のとき透過し易いように構成されている。

正極側拡散層 27 は、負極側拡散層 21 と同様に撥水性処理を施すことで、水が液体状態のときは、表面ではじかれて正極側拡散層 27 を透過し難く、水が蒸気（水蒸気）状態のとき透過し易いように構成されている。

【0039】

すなわち、一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。

正・負極側の拡散層 21, 27 に撥水性処理を施すことで、正・負極側の拡散層 21, 27 の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、上述の通り、正・負極側の拡散層 21, 27 は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

【0040】

負極側下地層 22 は、一例として粒状のカーボン 28 にバインダー（フッ素樹脂） 29

を加えたものである。

正極側下地層 26 は、一例として粒状のカーボン 31 にバインダー（ポリテトラフルオロエチレンの骨格にスルホン酸を導入したもの）32 を加えたものである。

【0041】

負電極層 23 は、負極用の溶媒に触媒（電極粒）34 を混合し、塗布後に溶媒を乾燥することで固化したものである。負電極層 23 の触媒 34 は、カーボン 35 の表面に触媒として白金-ルテニウム合金 36 を担持したものである。

正電極層 25 は、正極用の溶媒に触媒（電極粒）37 を混合し、塗布後に溶媒を乾燥することで固化したものである。正電極層 25 の触媒 37 は、カーボン 38 の表面に触媒として白金 39 を担持したものである。

【0042】

電解質膜 24 は、炭化水素系固体高分子に溶媒 41 を加えてワニス状にしたものを負電極層 23 に塗布した後、溶媒を除去するとともに乾燥することで、負電極層 23 および正電極層 25 と一体に固化したものである。

炭化水素系固体高分子の分解温度は、160～200℃である。

【0043】

溶媒 41 は、NMP（N-メチル・2-ピロリドン）、DMAc（ジメチルアセトアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）、γ-ブチロラクトンのうちから少なくとも一つを選択したものである。

NMP（N-メチル・2-ピロリドン）、DMAc（ジメチルアセトアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）、γ-ブチロラクトンは、比較的入手が容易であり、電解質膜 24 の溶媒として用いやすい。

【0044】

NMP（N-メチル・2-ピロリドン）は、沸点が 204℃の溶剤である。

DMAc（ジメチルアセトアミド）は、沸点が 165.5℃の溶剤である。

DMSO（ジメチルスルホキシド）は、沸点が 189℃の溶剤である。

DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）は、153℃の溶剤である。

γ-ブチロラクトンは、沸点が 204℃の溶剤である。

すなわち、溶媒 41 は、炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200℃より沸点が高い。

【0045】

なお、溶媒 41 のなかには、例えば DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）のように沸点が 153℃と炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200℃より沸点が低いものもあるが、炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200℃より沸点が低い溶媒 41 を用いた場合については後述する。

【0046】

溶媒 41 に、炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200℃より沸点が高いものを用いたので、積層した燃料電池用電極-膜接合体 12 を乾燥する際に、乾燥温度を溶媒 41 の沸点まで上げて、電解質膜 24 内から溶媒 41 を除去することは難しい。

そこで、図 3～図 6 の製造方法で電解質膜 24 に残存する溶媒 41 を除去することにした。

以下、燃料電池用電極-膜接合体 12 の製造方法を図 3～図 6 に基づいて説明する。

【0047】

図 3（a）、（b）は本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体を仮乾燥する例を説明する図である。

（a）において、負極側拡散層 21 に負極側下地層 22 を塗布し、この負極側下地層 22 が未乾燥のうちに、負電極層 23 を塗布する。

【0048】

この負電極層 23 が未乾燥のうちに、炭化水素系固体高分子に N-メチル・2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、

γ-ブチロラクトンから選択した少なくとも一種の溶媒 41 を加えたものを塗布して電解質膜 24 とする。

【0049】

この電解質膜 24 が未乾燥のうちに、正電極層 25 を塗布する。

この正電極層 25 が未乾燥のうちに、正極側拡散層 27 に正極側下地層 26 を塗布した二層体 43 を矢印 a の如くを重ね合わせる。

これにより、未乾燥状態の電極-膜接合体 12 を得る

【0050】

(b) において、未乾燥状態の電極-膜接合体 12 に荷重 F1 をかけた状態でヒータ 45 で矢印 b の如く加熱する。このときの加熱温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度に設定する。

具体的には、炭化水素系固体高分子の分解温度は 160～200℃、加熱温度は 50～150℃である。

未乾燥状態の電極-膜接合体 12 をヒータ 45 で加熱することで、未乾燥状態の電極-膜接合体 12 から溶媒のうちの一部を矢印 c の如く蒸発させて、未乾燥状態の電極-膜接合体 12 を仮乾燥する。

【0051】

なお、未乾燥状態の電極-膜接合体 12 にかかる荷重 F1 は、0～1.5 kPa となるように比較的小さく抑えられている。

よって、未乾燥状態の電極-膜接合体 12 から溶媒のうちの一部を矢印 c の如く蒸発させることで、電解質膜 24、負電極層 23 や正電極層 25 が収縮した際に、電解質膜 24、負電極層 23 や正電極層 25 が任意に移動することが可能になる。

このように、荷重 F1 を 0～1.5 kPa と抑えることで、電解質膜 24、負電極層 23 や正電極層 25 の収縮を吸収して、電解質膜 24、負電極層 23 や正電極層 25 に剥離や割れが発生することを防ぐことができる。

【0052】

図 4 (a)、(b) は本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体の内部に蒸気を導く例を説明する図であり、(b) は (a) の b 部拡大図を示す。

(a) において、仮乾燥した電極-膜接合体 12 を蒸気処理室 46 内の処理位置、すなわち上蒸気噴射手段 47 と下蒸気噴射手段との間に配置する。

配置完了後、仮乾燥状態の電極-膜接合体 12 に荷重 F2 をかける。この状態で、上蒸気噴射手段 47 のノズル 47a…から蒸気（水蒸気）を矢印 d の如く、仮乾燥した電極-膜接合体 12 に向けて噴射する。

【0053】

同時に、下蒸気噴射手段 48 のノズル 48a…から蒸気（水蒸気）を矢印 e の如く、仮乾燥した電極-膜接合体 12 に向けて噴射する。

この際、蒸気処理室 46 内が、炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200℃を超えない高温雰囲気 70～150℃に設定されている。

【0054】

(b) において、蒸気は矢印 d の如く正極側拡散層 27 の表面 27a に到達する。この正極側拡散層 27 は撥水性を備えている。このため、液体状態の水では正極側拡散層 27 の表面 27a で弾かれてしまい、正極側拡散層 27 を透過することはできない。

しかし、蒸気により発生した単分子状態の水（便宜上、「蒸気」として説明する）であれば、正極側拡散層 27 を透過することができる。

よって、ノズル 47a…から蒸気を噴射することで、蒸気が、正極側拡散層 27 の表面から矢印 f の如く正極側拡散層 27 の内部に進入する。

正極側拡散層 27 の内部に進入した蒸気は、正極側拡散層 27 の内部から正極側下地層、正電極層 25 に進入する。

【0055】

図 5 (a)、(b) は本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体の電解質膜内に蒸気を導

く例を説明する図であり、(b)は(a)のb部拡大図を示す。

(a)において、正極側拡散層27を透過した蒸気が、矢印fの如く電解質膜24に到達する。

正極側拡散層27を透過した蒸気は、正極側下地層26、正電極層25を透過して矢印fの如く電解質膜24に到達する。

同様に、下蒸気噴射手段48のノズル48a…から蒸気を矢印eの如く噴射することで、蒸気が、負極側拡散層21を透過する。負極側拡散層21を透過した蒸気は、負極側下地層22、負電極層23を透過して矢印gの如く電解質膜24に到達する。

【0056】

(b)において、電解質膜24に矢印fの如く到達した蒸気は、電解質膜24内に進入する。

一方、電解質膜24に矢印gの如く到達した蒸気は、電解質膜24内に進入する。

このように、電解質膜24内に蒸気を導くことで、電解質膜24内の溶媒41を矢印hの如く電解質膜24内から除去する。

この際に、電解質膜24内に進入した蒸気が、電解質膜24内に水49として残留する。

【0057】

(a)に戻って、蒸気による処理を、高温70～150℃でおこなうことで、水蒸気状態を良好に保つ。電解質膜24内に、蒸気を円滑に導くことが可能になり、電解質膜24内の溶媒41をより短い時間で除去することが可能になる。

但し、温度は、炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃より低く抑える必要がある。

【0058】

このように、蒸気による処理を、電解質膜24を構成する炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃を超えない温度でおこなうようにした。

これにより、炭化水素系固体高分子を分解させずに、電解質膜24内から溶媒を除去することができる。

【0059】

なお、仮乾燥状態の電極-膜接合体12にかかる荷重F2は、0～1.5kPaとなるように比較的小さく抑えられている。

よって、ノズル47a, 48aから噴射した蒸気が電解質膜24まで到達することで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が膨張した際に、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が任意に移動することが可能になる。

このように、荷重F2を0～1.5kPaと抑えることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25の膨張を吸収して、電解質膜24、負電極層23や正電極層25に剥離や割れが発生することを防ぐことができる。

【0060】

ここで、N-メチル・2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンなどの溶媒41は、沸点が水よりも高い。

しかし、蒸気を電解質膜24内まで導くことで、電解質膜24内の溶媒41を蒸気で好適に除去することができる。

このため、N-メチル・2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンは、電解質膜24の溶媒41として用いやすい。

【0061】

図6(a)～(c)は本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体を乾燥する例を説明する図である。

(a)において、仮乾燥状態の電極-膜接合体12に荷重F3をかけた状態でヒータ45で矢印iの如く加熱する。このときの乾燥温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度を

超えない温度に設定する。また、この加熱温度は、溶媒 41 の沸点より低い温度である。
具体的には、炭化水素系固体高分子の分解温度は 160～200℃、乾燥温度は 50～150℃である。

仮乾燥状態の電極-膜接合体 12 をヒータ 51 で加熱することで、仮乾燥状態の電極-膜接合体 12 を本乾燥する。

【0062】

(b) において、仮乾燥状態の電極-膜接合体 12 を本乾燥することで、電解質膜 24 内の水 49 を矢印 j の如く蒸発させる。

【0063】

(c) において、電解質膜 24 内に残存していた水 49 を除去する。

ここで、図 5 (b) で説明したように、電解質膜 24 内に残存していた溶媒 41 のうち、殆どの量が電解質膜 24 内から除去されている。

よって、電解質膜 24 内から水 49 を除去することで、電解質膜 24 の炭化水素系高分子中には僅かな溶媒 41 のみが残存する。

すなわち、図 3～図 6 の製造方法を実施することで、乾燥温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度、すなわち溶媒 41 の沸点より低い温度に設定しても、電解質膜 24 内の溶媒 41 を大幅に減少することができる。

【0064】

なお、仮乾燥状態の電極-膜接合体 12 にかかる荷重 F3 は、0～1.5 kPa となるように比較的小さく抑えられている。

よって、仮乾燥状態の電極-膜接合体 12 から溶媒のうちの一部を矢印 c の如く蒸発させることで、電解質膜 24、負電極層 23 や正電極層 25 が収縮した際に、電解質膜 24、負電極層 23 や正電極層 25 が任意に移動することが可能になる。

このように、荷重 F3 を 0～1.5 kPa と抑えることで、電解質膜 24、負電極層 23 や正電極層 25 の収縮を吸収して、電解質膜 24、負電極層 23 や正電極層 25 に剥離や割れが発生することを防ぐことができる。

【0065】

以上説明したように、本発明に係る電極-膜接合体の製造方法によれば、仮乾燥状態の電極-膜接合体 12 を蒸気中に配置し、電解質膜 24 内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜 24 内の溶媒 41 を除去するようにした。

一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。

正・負極側の拡散層 21、27 に撥水性処理を施すことで、正・負極側の拡散層 21、27 の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、上述の通り、正・負極側の拡散層 21、27 は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

【0066】

よって、溶媒 41 の除去に蒸気を使用することで、蒸気を正・負極側の拡散層 21、27 を良好に透過させ、電解質膜 24 内まで導くことが可能になる。

蒸気を電解質膜 24 内まで導くことで、仮乾燥温度や乾燥温度を溶媒 41 の沸点まで上げなくても、蒸気で電解質膜 24 内の溶媒 41 を円滑に除去し、生産性を維持しながら、発電性能を高めることができる。

【0067】

なお、前述したように、溶媒 41 のなかには、例えば DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) のように沸点が 153℃と炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200℃より沸点が低いものもある。

この溶媒 41 の場合、図 3～図 6 に示す水蒸気処理を採用しなくても、仮乾燥や乾燥の際に、加熱温度を、溶媒 41 の沸点まで高めて、電解質膜 24 内の溶媒 41 を比較的好適に除去することは可能である。

【0068】

しかしながら、図 3～図 6 に示す水蒸気処理を採用せずに、加熱温度を、溶媒 41 の沸

点まで高めるだけでは、電解質膜 24 内の溶媒 41 を十分に除去することは難しい。

そこで、炭化水素系固体高分子の分解温度 160～200℃より沸点が低い溶媒 41 を使用した場合でも、図 3～図 6 に示す水蒸気処理を採用することで、電解質膜 24 内の溶媒 41 を円滑に除去し、生産性を維持しながら、発電性能を高めるようにした。

【0069】

図 7 (a), (b) は電極-膜接合体を水中に浸漬して電解質膜から溶媒を除去する例を比較例として説明する図であり、(b) は (a) の b 部拡大図を示す。

(a) において、仮乾燥した電極-膜接合体 12 を水槽 55 内に配置し、水 56 に浸漬する。

電極-膜接合体 12 の負極側拡散層 21 および正極側拡散層 27 は撥水性を備えているので、液体状態の水 56 は、表面ではじかれて負極側拡散層 21 および正極側拡散層 27 を透過し難い。

【0070】

(b) において、負極側拡散層 21 および正極側拡散層 27 (負極側拡散層 21 は (a) 参照) が液体状態の水 56 の進入を遮るので、液体状態の水 56 が負極側拡散層 21 および正極側拡散層 27 を透過して電解質膜 24 内に到達するまでに時間がかかる。

よって、比較例では、電解質膜 24 内の溶媒 41 を除去する時間がかかり、かつ溶媒 41 を十分に除去することは難しい。

【0071】

図 8 (a), (b) は電解質膜内の溶媒の残存量を説明するグラフである。

比較例としては図 7 の方法で電解質膜 24 内から溶媒 41 を除去したものを示し、実施例としては図 3～図 6 の方法で電解質膜 24 内から溶媒 41 を除去したものを示す。

(a) のグラフは縦軸に溶媒 41 の除去時間を示し、(b) のグラフは縦軸に電解質膜 24 内の溶媒 41 の残存量を示す。

【0072】

ここで、電極-膜接合体 12 の生産性を考慮して、溶媒 41 の除去にかかる時間を 60 分以下に抑えることが好ましい。一方、電極-膜接合体 12 の発電性能を考慮して溶媒 41 の残存量を 0.5% 以下に抑えることが好ましい。

よって、溶媒 41 の除去時間が 60 分以下で、かつ溶媒 41 の残存量を 0.5% 以下のものを評価○とし、それ以外のものを評価×とした。

なお、溶媒 41 の残存量は、電解質膜 24 の高分子重量を 100% として、重量比で示したものである。

【0073】

(a) のグラフに示すように、比較例は、仮乾燥した電極-膜接合体 12 を水中に 24 時間浸漬しておき、実施例は、仮乾燥した電極-膜接合体 12 を蒸気中に 60 分間さらした。

(b) のグラフに示すように、電解質膜 24 内の溶媒 41 の残存量は、比較例が 30%、実施例が 0.1% である。

なお、比較例の溶媒残存量は 20～30% であったが、(b) のグラフにおいては 30% として示した。

【0074】

比較例は、仮乾燥した電極-膜接合体 12 を水中に長時間浸漬しておいても、電解質膜 24 内の溶媒 41 の残存量が 30% と多量であることがわかる。

比較例は、溶媒 41 の除去時間が 60 分を超えて、かつ溶媒 41 の残存量が 0.5% 以上となり評価は×である。

【0075】

これに対して、実施例は、仮乾燥した電極-膜接合体 12 を蒸気中に短時間さらすだけで、電解質膜 24 内の溶媒 41 の残存量を 0.1% まで減少できることがわかる。

実施例は、溶媒 41 の除去時間が 60 分以下で、かつ溶媒 41 の残存量が 0.5% 以下となり評価は○である。

【0076】

次に、電極－膜接合体 12 を使用した場合の例を図 9 ～ 図 10 に基づいて説明する。

図 9 (a), (b) は本発明に係る燃料電池用電極－膜接合体の使用例を説明する図である。

(a) において、負電極層 23 内の水素イオン (H^+) が電解質膜 24 を透過して正電極層 25 側に矢印 k の如く流れる。この水素イオン (H^+) が正電極層 25 の酸素 (O_2) と反応して生成水 (H_2O) が生成される。

【0077】

(b) において、正電極層 25 で生成した生成水 (H_2O) のうち、一部の生成水を正電極層 25 から電解質膜 24 内に矢印 m の如く導く。

一部の生成水を電解質膜 24 内に導くことで、電解質膜 24 を湿潤状態に保つ。電解質膜 24 を湿潤状態に保つことで、燃料電池用電極－膜接合体 12 の発電性能を維持する。

【0078】

ここで、一部の生成水を電解質膜 24 内に導くことで、電解質膜 24 内に残存している溶媒 41 が電解質膜 24 内から流出することが考えられる。

電解質膜 24 内から多量の溶媒 41 が流出すると、電解質膜 24 に大きな寸法変化が起こり、電解質膜 24 に剥離や割れが発生する虞がある。

【0079】

そこで、本発明において、燃料電池用電極－膜接合体 12 の電解質膜 24 に残存する溶媒 41 を、図 8 (b) で説明したように 0.5% と微量に抑えることにした。

電解質膜 24 に残存する溶媒 41 を 0.5% と微量に抑えることで、溶媒 41 が電解質膜 24 から流出しても、電解質膜 24 に大きな寸法変化が起こることを防止する。

これにより、燃料電池用電極－膜接合体 12 の内部に剥離や割れが発生することを防いで、燃料電池用電極－膜接合体 12 の発電性能を保つことができる。

【0080】

図 10 (a), (b) は比較例の燃料電池用電極－膜接合体を使用した例を説明する図である。

比較例の燃料電池用電極－膜接合体 150 は、図 7 (a), (b) で説明したように、水槽 55 内の水 56 に浸漬することで、電解質膜 152 から溶媒 154 を除去したものである。

この電解質膜 152 には、図 8 (b) で説明したように、溶媒 154 が 30% と多量に残存している。

【0081】

(a) において、燃料電池用電極－膜接合体 150 を構成する負電極層 151 内の水素イオン (H^+) が電解質膜 152 を透過して正電極層 153 側に矢印 n の如く流れる。この水素イオン (H^+) が正電極層 153 の酸素 (O_2) と反応して生成水 (H_2O) が生成される。

【0082】

(b) において、正電極層 153 で生成した生成水 (H_2O) のうち、一部の生成水を正電極層 153 から電解質膜 152 内に導く。

一部の生成水を電解質膜 152 内に導くことで、電解質膜 152 を湿潤状態に保つ。電解質膜 152 を湿潤状態に保つことで、燃料電池用電極－膜接合体 150 の発電性能を維持する。

【0083】

しかし、燃料電池用電極－膜接合体 150 の電解質膜 154 内には 30% と多量の溶媒 154 が残存しているので、一部の生成水を正電極層 153 から電解質膜 152 内に導くことで、多量の溶媒 154 が電解質膜 152 内から流出する。

このように、電解質膜 152 内から多量の溶媒 154 が流出するので、電解質膜 152 に大きな寸法変化が起こることが考えられる。

【0084】

電解質膜 152 に大きな寸法変化が起こると、電解質膜 152 が負電極層 151 や正電極層 153 に対してずれようとする。

このため、電解質膜 152 と負電極層 151 との境界に剪断力が発生し、さらに負電極層 151 内にも剪断力が発生する。同時に、電解質膜 152 と正電極層 153 との境界に剪断力が発生し、さらに正電極層 153 内にも剪断力が発生する。

よって、燃料電池用電極-膜接合体 150 内に剥離や割れ 155 が発生することが考えられる。

これにより、燃料電池用電極-膜接合体 150 の発電性能が低下する虞がある。

【0085】

なお、前記実施の形態では、燃料電池用電極-膜接合体 12 を、負極側拡散層 21、負極側下地層 22、負電極層 23、電解質膜 24、正電極層 25、正極側下地層 26、正極側拡散層 27 の順に積層したものを例に説明したが、これに限らないで、燃料電池用電極-膜接合体 12 を、正極側拡散層 27、正極側下地層 26、正電極層 25、電解質膜 24、負電極層 23、負極側下地層 22、負極側拡散層 21 の順に積層することも可能である。

【0086】

また、前記実施の形態では、溶媒 41 として、NMP、DMAc、DMSO、DMF、 γ -ブチロラクトンのうちから少なくとも一つを選択する例について説明したが、NMP、DMAc、DMSO、DMF、 γ -ブチロラクトンに限定するものではない。

【0087】

さらに、前記実施の形態では、蒸気として水蒸気を例に説明したが、電解質膜 24 にダメージを与えないアルコールなどのその他の蒸気を使用することも可能である。

【0088】

また、前記実施の形態では、未乾燥状態の電極-膜接合体 12 をヒータ 45 で仮乾燥し、また仮乾燥状態の電極-膜接合体 12 をヒータ 51 で乾燥する例について説明したが、ヒータ 45、51 に代えて、温風などのその他の手段で電極-膜接合体 12 を仮乾燥や乾燥することも可能である。

【0089】

さらに、前記実施の形態では、電極-膜接合体 12 を仮乾燥する際に、電極-膜接合体 12 にかかる荷重を F1、電解質膜 24 内の溶媒 41 を蒸気で除去する際に、電極-膜接合体 12 にかかる荷重を F2、電極-膜接合体 12 を本乾燥する際に、電極-膜接合体 12 にかかる荷重を F3 とし、荷重 F1、F2、F3 の各々の大きさを 0~1.5 kPa した例について説明したが、電極-膜接合体 12 をより好適に密着性することを考慮した場合、荷重 F1、F2、F3 を 0 (零) kPa にしないで、電極-膜接合体 12 に、ある程度の荷重 F1、F2、F3 をかけることが好ましい。

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明は、炭化水素系固体高分子の電解質膜を備えた燃料電池用電極-膜接合体の製造方法に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図 1】 本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体を備えた燃料電池ユニットを示す分解斜視図である。

【図 2】 本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体を示す説明図である。

【図 3】 本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体を仮乾燥する例を説明する図である。

【図 4】 本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体の内部に蒸気を導く例を説明する図である。

【図 5】 本発明に係る燃料電池用電極-膜接合体の電解質膜内に蒸気を導く例を説明する図である。

【図 6】本発明に係る燃料電池用電極－膜接合体を乾燥する例を説明する図である。

【図 7】電極－膜接合体を水中に浸漬して電解質膜から溶媒を除去する例を比較例として説明する図である。

【図 8】電解質膜内の溶媒の残存量を説明するグラフである。

【図 9】本発明に係る燃料電池用電極－膜接合体の使用例を説明する図である。

【図 10】比較例の燃料電池用電極－膜接合体を使用した例を説明する図である。

【図 11】従来の燃料電池用電極－膜接合体を示す説明図である。

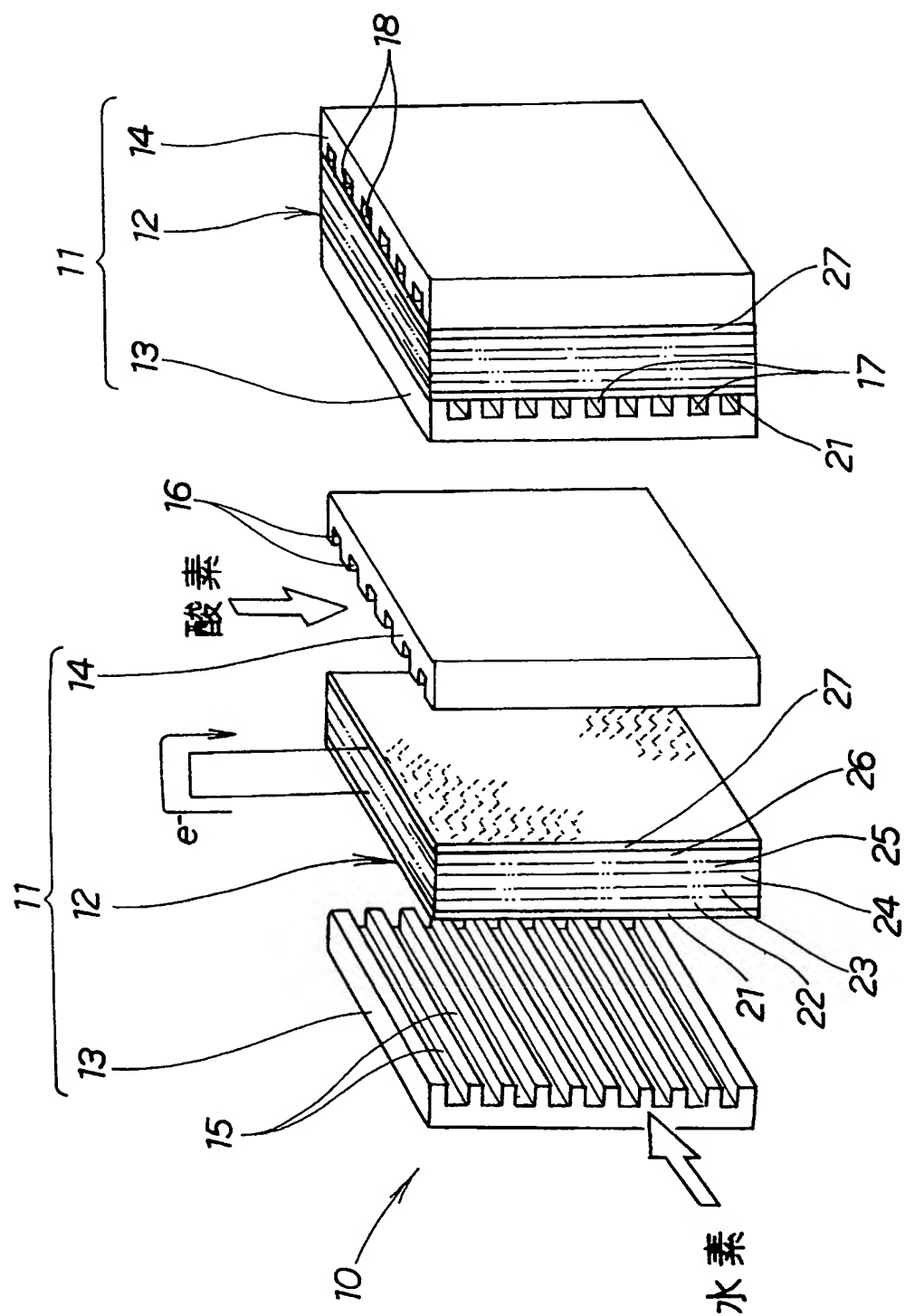
【図 12】従来の燃料電池用電極－膜接合体の製造方法を説明する図である。

【符号の説明】

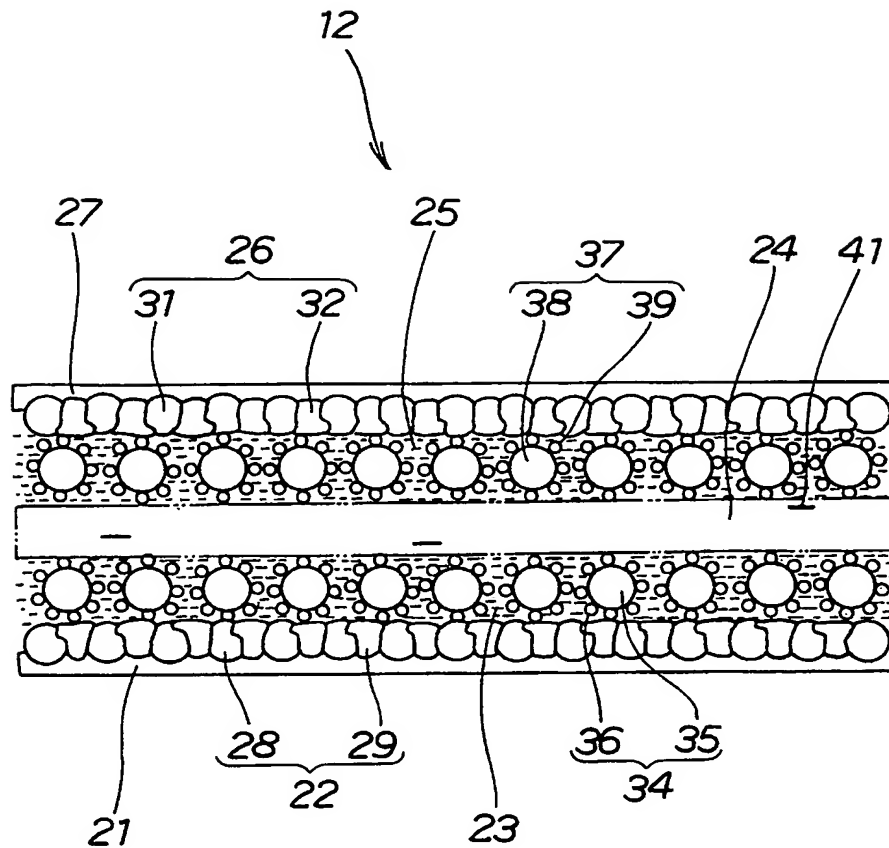
【0092】

10…燃料電池ユニット、11…燃料電池単体（セル）、12…燃料電池用電極－膜接合体、21…負極側拡散層、22…負極側下地層、23…負電極層、24…電解質膜、25…正電極層、26…正極側下地層、27…正極側拡散層。

【書類名】 図面
【図1】

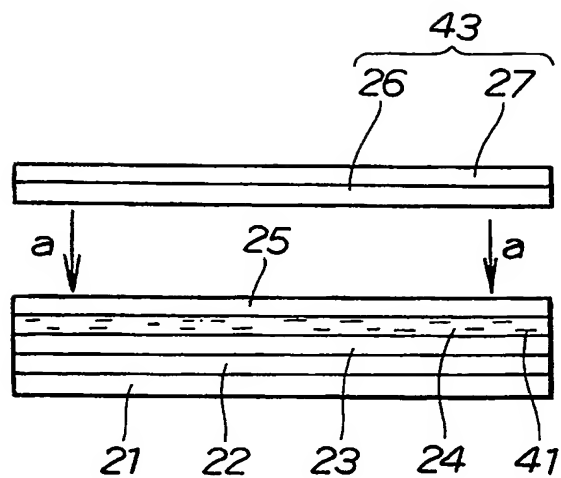


【図 2】

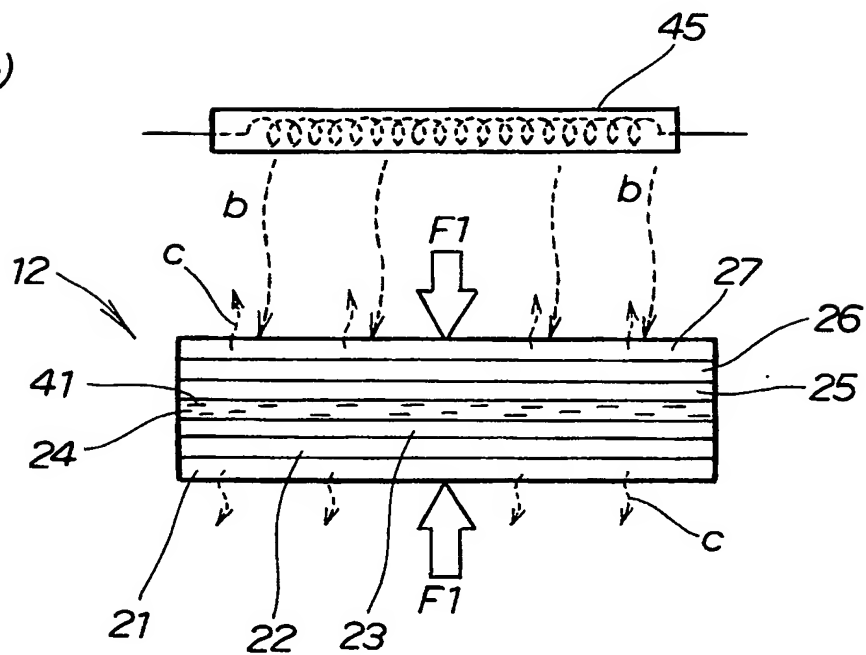


【図3】

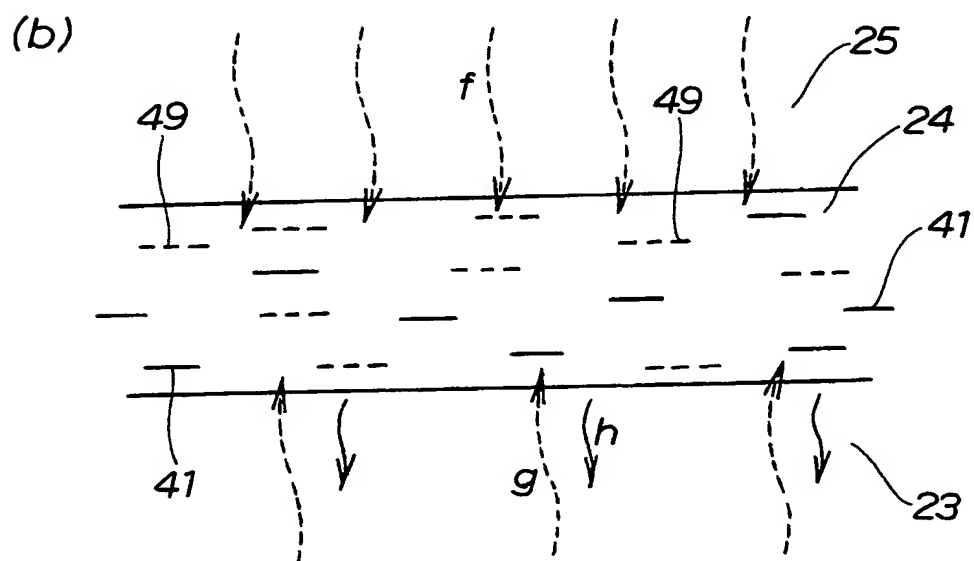
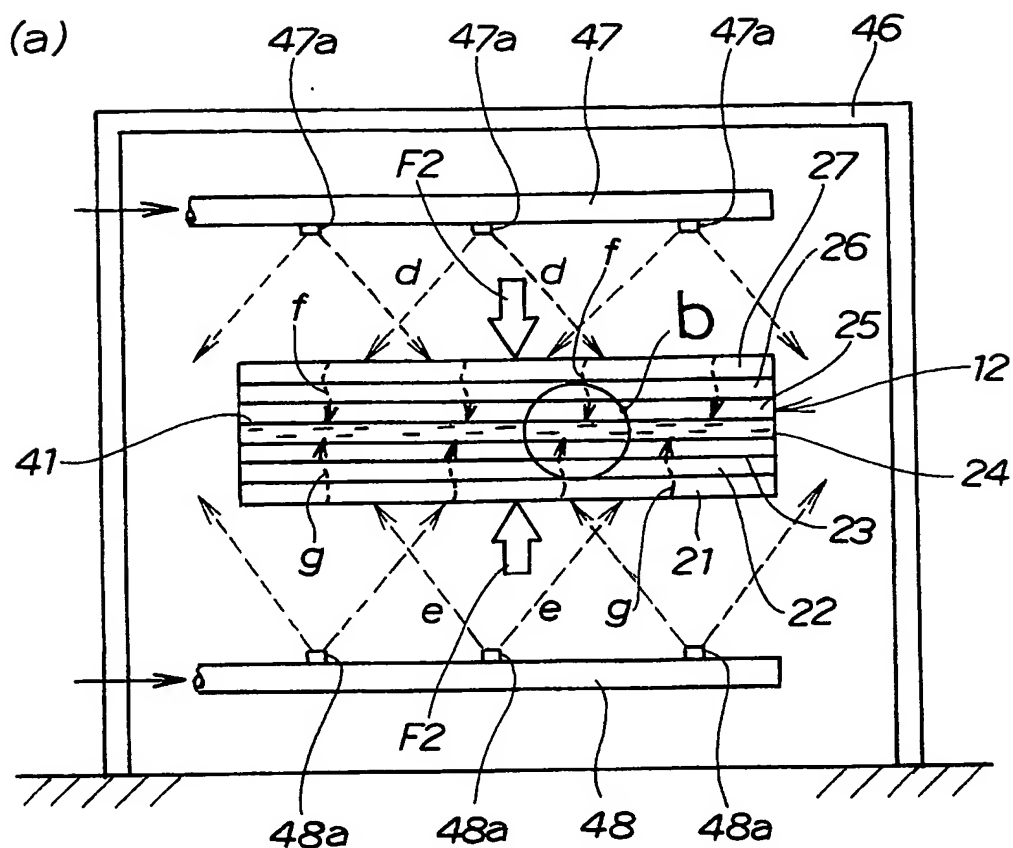
(a)



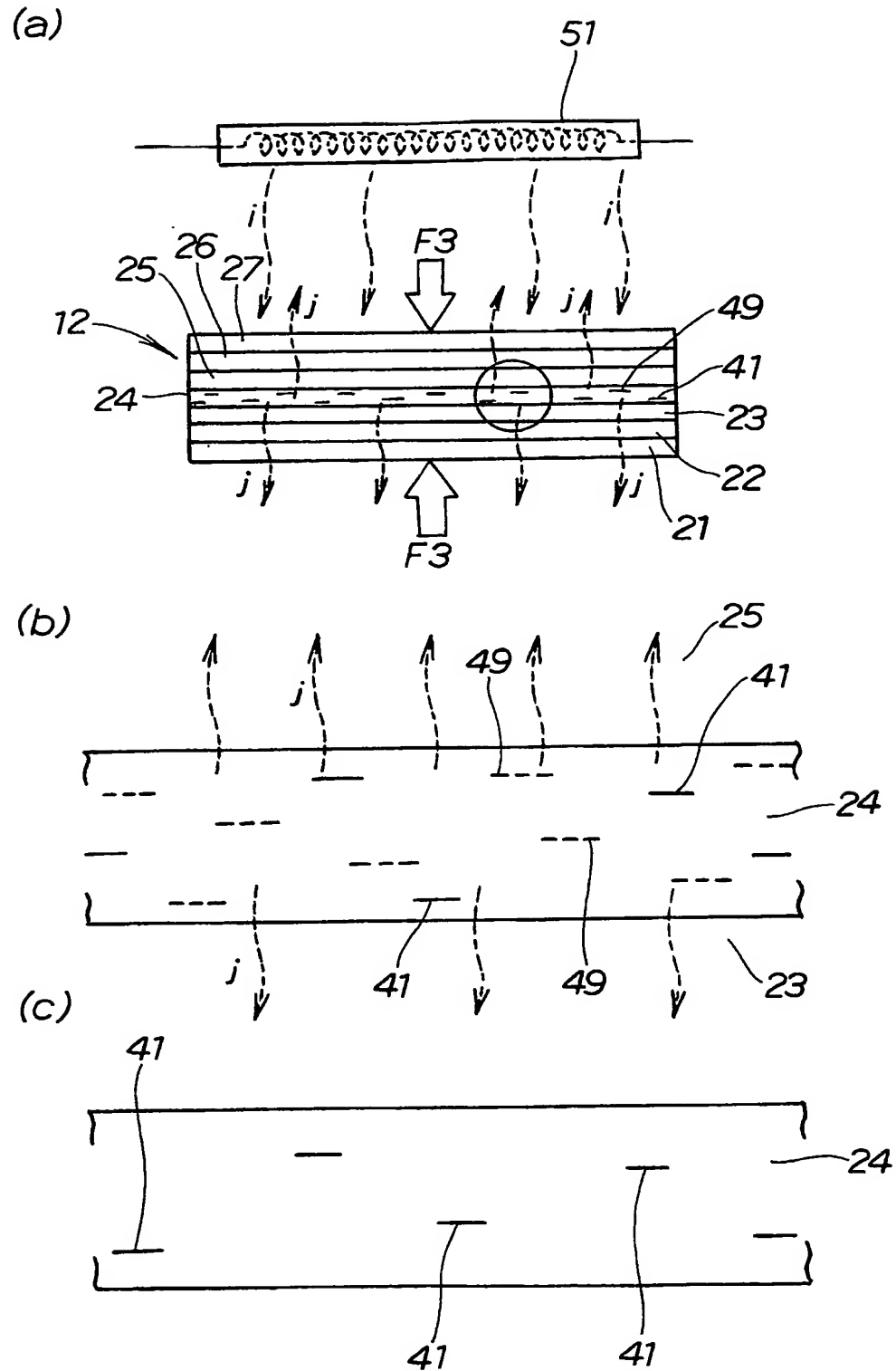
(b)



【図 5】

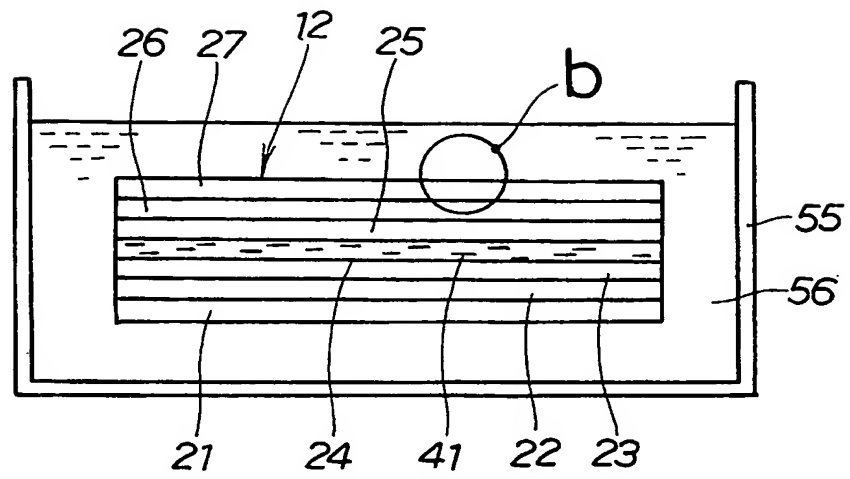


【図 6】

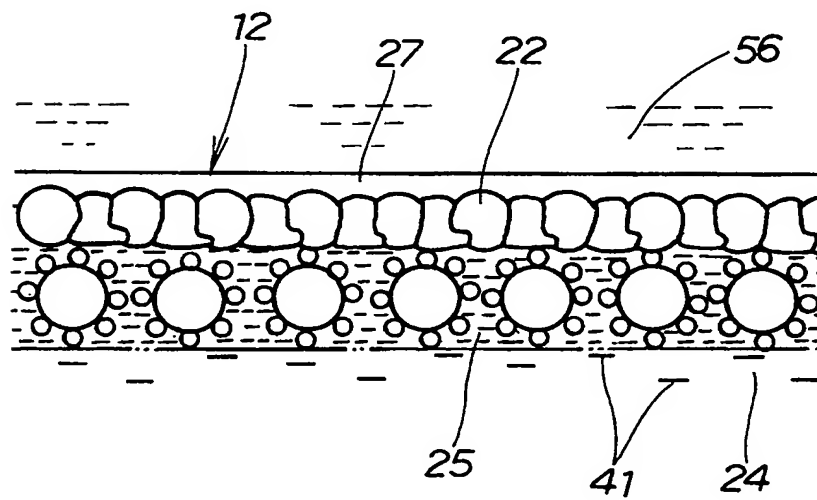


【図 7】

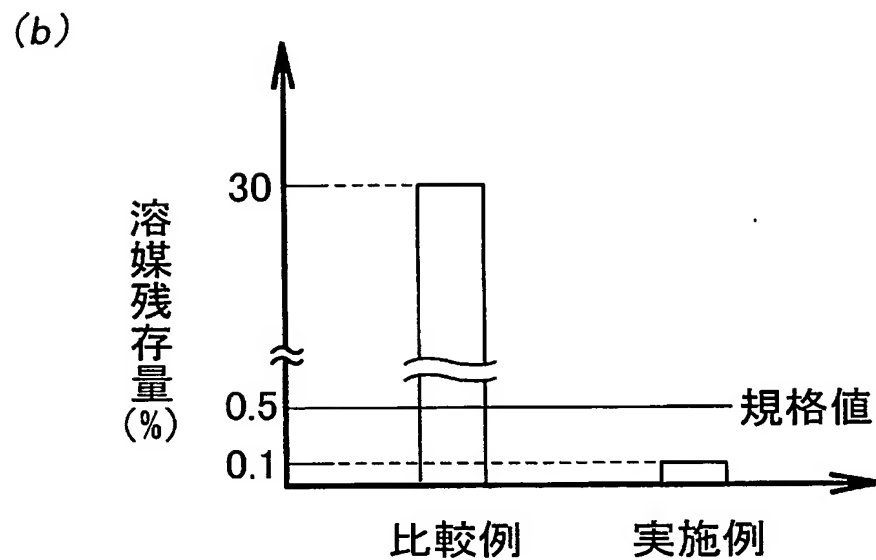
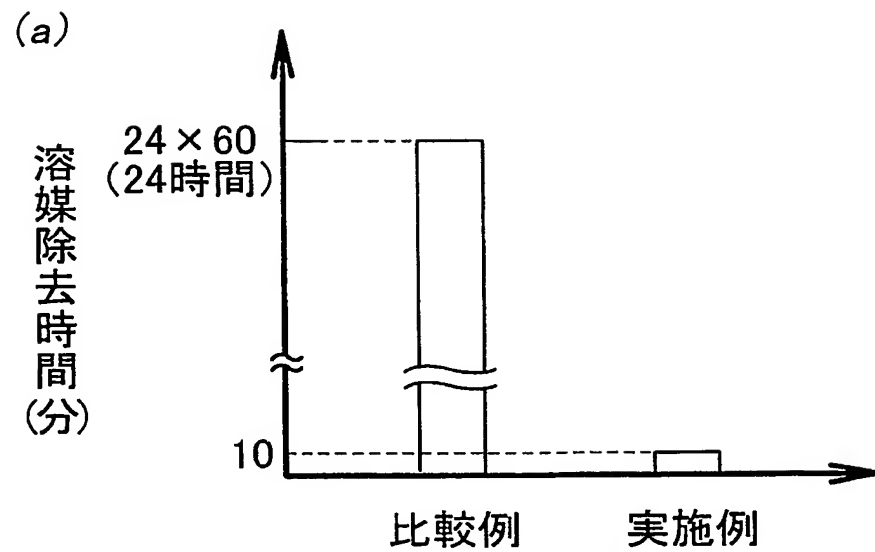
(a)



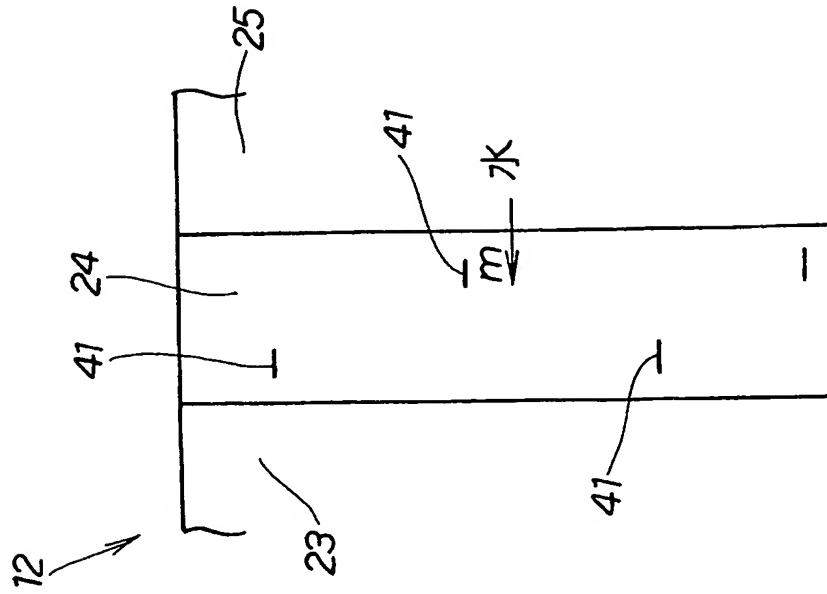
(b)



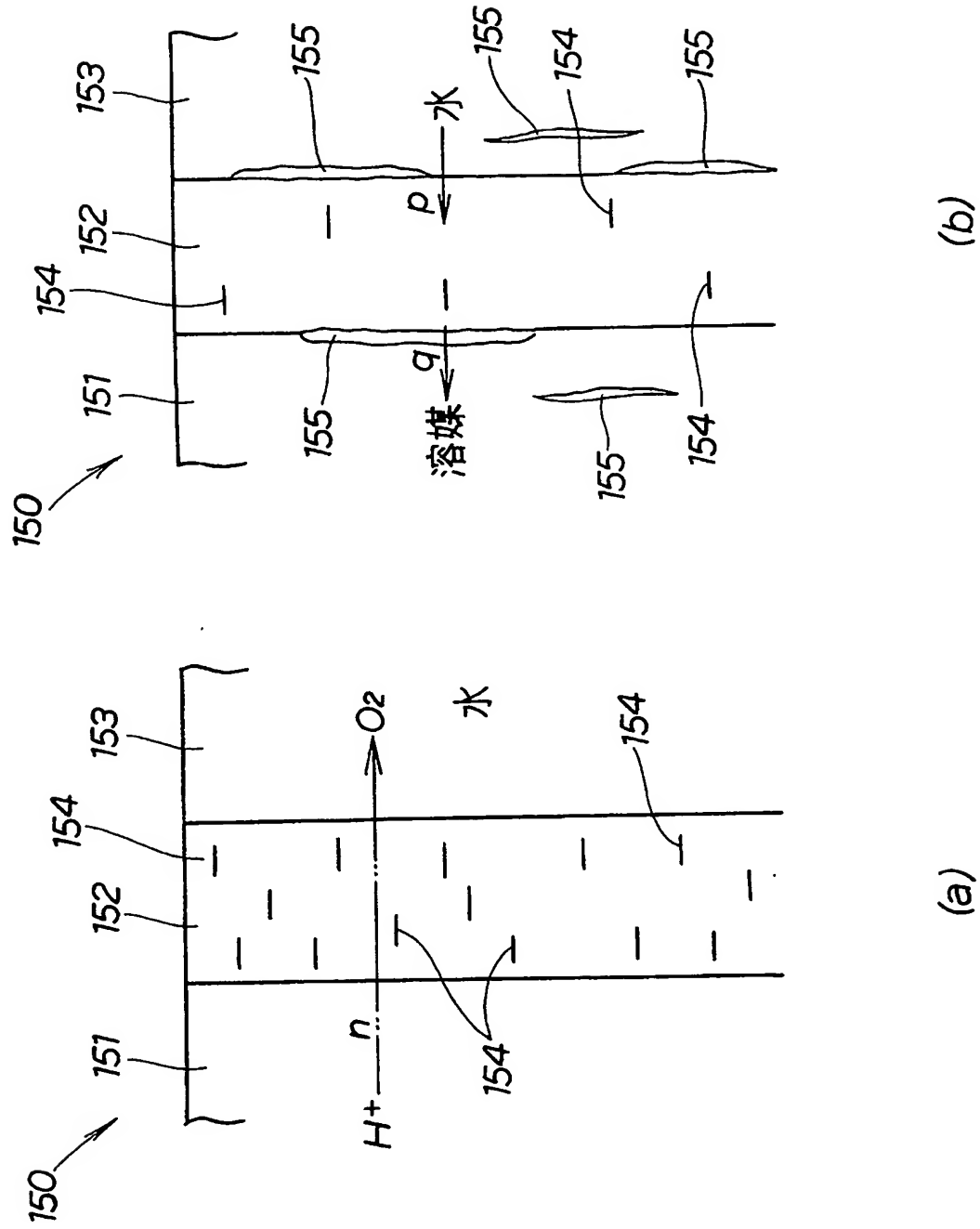
【図 8】



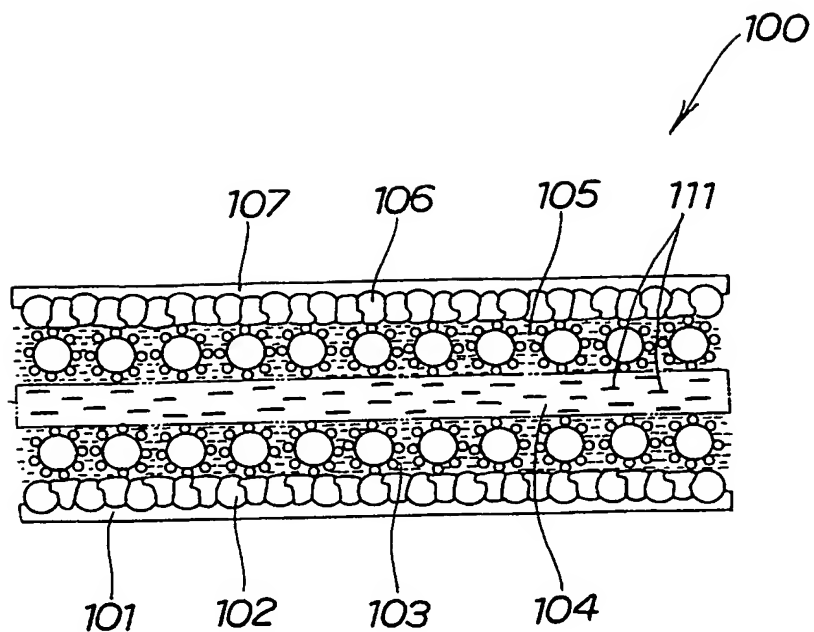
【図 9】



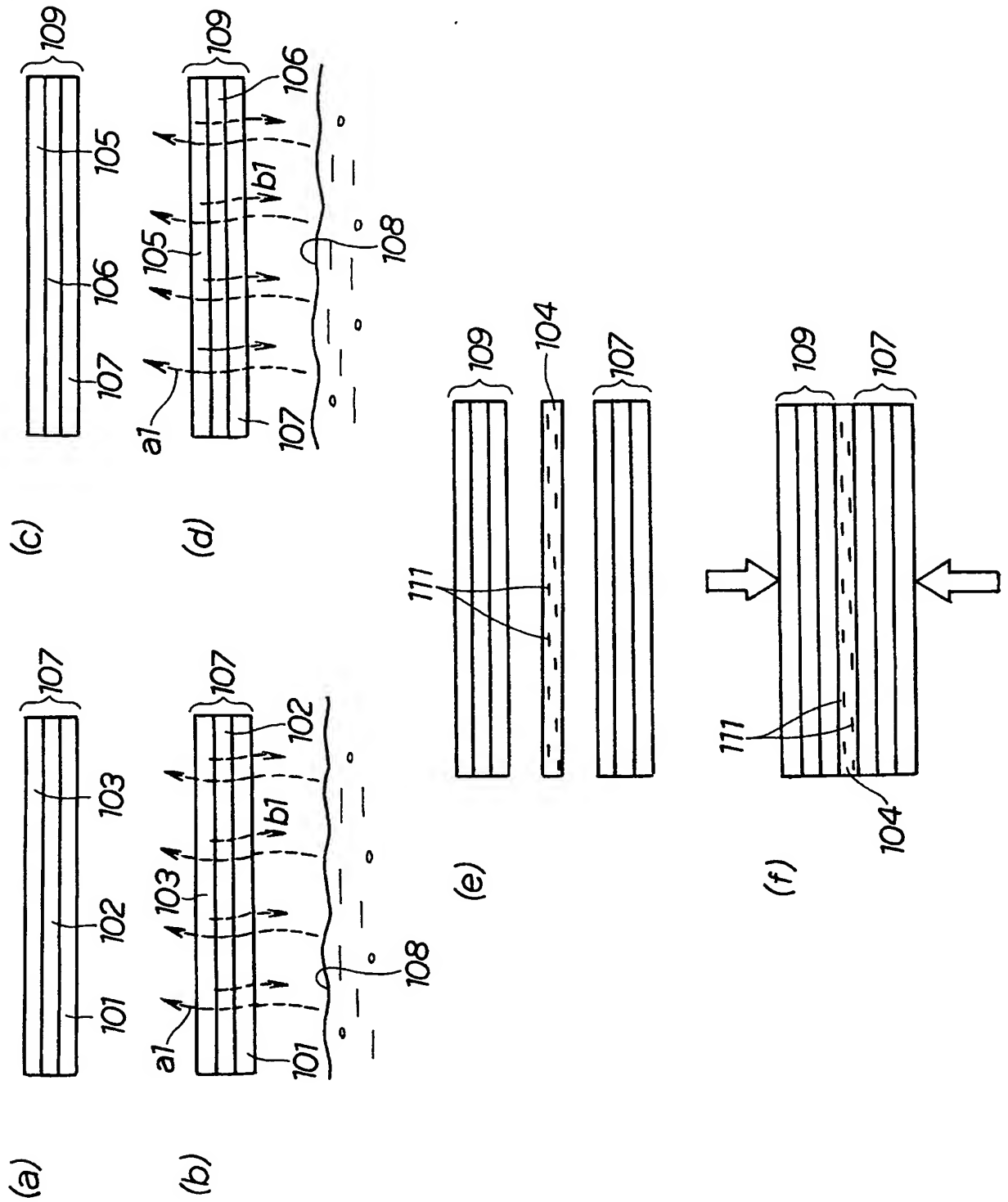
【図10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池用電極－膜接合体の生産性を維持しながら、発電性能を高めることができる燃料電池用電極－膜接合体の製造方法を可能にする。

【解決手段】 燃料電池用電極－膜接合体の製造方法は、未乾燥状態の電極－膜接合体 12 を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で仮乾燥し、この仮乾燥した電極－膜接合体 12 を蒸気中に配置することにより、電解質膜 24 内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜 24 内の溶媒 41 を除去し、この電解質膜 24 から溶媒 24 を除去した電極－膜接合体 12 を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で本乾燥するものである。

【選択図】 図 5

特願 2 0 0 3 - 3 6 2 0 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社